

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-238197

(P2003-238197A)

(43) 公開日 平成15年8月27日 (2003.8.27)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 0 3 C	3/21	C 0 3 C	4 G 0 6 2
	3/16		
	3/17		
	3/19		
G 0 2 B	1/00	G 0 2 B	1/00
審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 5 頁)			

(21) 出願番号 特願2002-40627(P2002-40627)

(22) 出願日 平成14年2月18日 (2002.2.18)

(71) 出願人 000005430

富士写真光機株式会社

埼玉県さいたま市北区植竹町1丁目324番地

(71) 出願人 597173299

水戸富士光機株式会社

茨城県那珂郡大宮町東野字泉4112番地

(72) 発明者 日高 勝

埼玉県さいたま市植竹町1丁目324番地

富士写真光機株式会社内

(74) 代理人 100096884

弁理士 末成 幹生

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プレス成形レンズ用光学ガラス

(57) 【要約】

【課題】 PbOやTeO<sub>2</sub>といった人体に有害な成分やGeO<sub>2</sub>といった高価な成分を含まず、しかも低融点で量産性に優れた高屈折率高分散のプレス成形レンズ用ガラスを提供する。

【解決手段】 重量%で、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:21~47%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:0~10%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:0~7%、Li<sub>2</sub>O:0~7%、Na<sub>2</sub>O:3~23%、K<sub>2</sub>O:0~15%、BaO:0~20%、ZnO:0~15%、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:5~40%、TiO<sub>2</sub>:0~20%、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:0~42%、WO<sub>3</sub>:0~25%、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:0~1%、かつTiO<sub>2</sub>+Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+WO<sub>3</sub>:3~50%の組成を有し、屈折率(nd)を1.57以上1.83未満、アッベ数(v<sub>d</sub>)を23~42、ガラス転移温度(T<sub>g</sub>)を460℃以下とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量%で、 $P_2O_5$  : 21~47%、 $B_2O_3$  : 0~10%、 $Al_2O_3$  : 0~7%、 $Li_2O$  : 0~7%、 $Na_2O$  : 3~23%、 $K_2O$  : 0~15%、 $BaO$  : 0~20%、 $ZnO$  : 0~15%、 $Bi_2O_3$  : 5~40%、 $TiO_2$  : 0~20%、 $Nb_2O_5$  : 0~42%、 $WO_3$  : 0~25%、 $Sb_2O_3$  : 0~1%、かつ $TiO_2 + Nb_2O_5 + WO_3$  : 3~50%の組成を有し、屈折率(nd)が1.57以上1.83未満、アッペ数(νd)が23~42、ガラス転移温度(Tg)が460℃以下であることを特徴とするプレス成形レンズ用光学ガラス。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、比較的低温で精密プレス加工が可能なプレス成形レンズ用光学ガラスに関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、高度情報通信システムとして光ファイバを用いた光通信が広く利用されている。光通信のキーパーツの一つとして、発光素子(LD)とファイバを結合するLDモジュールがあり、このLDモジュールでは、発光素子が射出する光を集光して効率良くファイバ内に入射させるために球面レンズや非球面レンズが使用されている。それらのレンズは、焦点距離を短くするため、高屈折率の光学ガラスが使用されるのが通例である。また、デジタルカメラ用としても非球面レンズやプリズムが多用されており、高屈折高分散領域の精密プレス成形用光学ガラスが要望されている。さらに、上記のようなレンズは、例えば光学ガラスを球状に研磨し、これを加熱、軟化して精密プレス加工で所定の形状に形成するため、プレス金型の寿命を考慮すると、より低融点の光学ガラスが要望されている。

【0003】高屈折高分散で低融点の光学ガラスとしては、従来よりSFタイプと呼ばれているものがある。しかしながら、この光学ガラスは、人体に有害なPbOを含有するばかりでなく、精密プレス成形時に金属鉛が製品の表面に析出して金型を損傷するため好ましくない。そのため、PbOを含まずしかも低融点のSFタイプ光学ガラスが要望され、それに応えるものとして①特開平5-51233号公報や②特開平10-316448号公報に記載されたような光学ガラスが提案されている。

【0004】ところが、上記公報①に記載の光学ガラスは、 $SiO_2 - GeO_2 - TiO_2 - Nb_2O_5$  アルカリ金属酸化物系であるため、極めて高価な $GeO_2$ を含有している。また、上記公報②に記載の光学ガラスは、 $P_2O_5 - TeO_2 - Nb_2O_5$  - アルカリ金属酸化物系であり、人体に有害な $TeO_2$ を含有している。したがって、両者とも近年の要望に応えるものではなかった。

【0005】また、このような問題点を解決するための光学ガラスとしては、③特開平8-157231号公報において、高価な $GeO_2$ や有害な $P_2O_5$ および $TeO_2$ を含まない $P_2O_5 - B_2O_3 - Nb_2O_5$  - アルカリ金属酸化物系の光学ガラスが提案されている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記公報③に記載の光学ガラスは、所期の目的はかなり達成されているものの、ガラス転移温度が473℃以上のものしか例示されておらず、成形温度が比較的高くなるため、型材の酸化や劣化等の問題が生じ易く、さらなる改善が望まれている。

【0007】したがって、本発明は、 $PbO$ や $TeO_2$ といった人体に有害な成分や $GeO_2$ といった高価な成分を含まず、しかも460℃以下のガラス転移温度を有する量産性に優れた高屈折率高分散性のプレス成形レンズ用光学ガラスを提供することを目的としている。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の量産性に関する問題を解決するため、高屈折率高分散性のプレス成形レンズ用光学ガラスのさらなる低融点化について鋭意研究を重ねた結果、プレス成形レンズ用光学ガラスの組成において、低融点化に寄与するLi、Na、K等のアルカリ成分と $Bi_2O_3$ 成分の比率を高くすると共に、P、B、Al等のガラス形成酸化物の比率も高くし、これとは逆に、Nb、Ti、W等の高原子価成分の比率を低くすることによって、高い屈折率と分散性を維持しつつも低いガラス転移温度を有するプレス成形レンズ用ガラスが得られることを見出した。

【0009】よって、本発明のプレス成形レンズ用ガラスは、重量%で、 $P_2O_5$  : 21~47%、 $B_2O_3$  : 0~10%、 $Al_2O_3$  : 0~7%、 $Li_2O$  : 0~7%、 $Na_2O$  : 3~23%、 $K_2O$  : 0~15%、 $BaO$  : 0~20%、 $ZnO$  : 0~15%、 $Bi_2O_3$  : 5~40%、 $TiO_2$  : 0~20%、 $Nb_2O_5$  : 0~42%、 $WO_3$  : 0~25%、 $Sb_2O_3$  : 0~1%、かつ $TiO_2 + Nb_2O_5 + WO_3$  : 3~50%の組成を有し、屈折率(nd)が1.57以上1.83未満、アッペ数(νd)が23~42、ガラス転移温度(Tg)が460℃以下であることを特徴としている。

【0010】以下、上記数値限定の根拠を本発明の作用とともに説明する。なお、以下の説明において「%」は重量%を意味する。

$P_2O_5$  : 21~47%

$P_2O_5$ は光学ガラスの骨格となる網目構造を形成するために必須の成分である。 $P_2O_5$ は、 $SiO_2$ や $GeO_2$ よりも光学ガラスを低融点化するのに有効な成分であるが、その含有量が21重量%未満では屈折率が高くなり過ぎる。一方、 $P_2O_5$ の含有量が47%を超えると、屈折率が低くなり過ぎる。よって、 $P_2O_5$ の含有

量は21~47%とした。

【0011】 $B_2O_3$  : 0~10%

$B_2O_3$  は任意成分であり、少量の添加で耐失透性を改善する効果があるが、その含有量が10%を超えると、逆に耐失透性が悪化する。よって、 $B_2O_3$  の含有量は0~10%とした。なお、失透とは、光学ガラスを高温で保持したときに結晶化による非均質が生じ、透明性が劣化することを言う。

【0012】 $Al_2O_3$  : 0~7%

$Al_2O_3$  は任意成分であるが、少量の添加で耐失透性を改善する効果があるため、適宜添加することが好ましい。しかしながら、その含有量が7%を超えると、逆に耐失透性が悪化する。よって、 $Al_2O_3$  の含有量は0~7%とした。

【0013】 $Na_2O$  : 3~23%

アルカリ金属成分は $P_2O_5$ におけるPおよびOの結合を分断して光学ガラスの低融点化を促進するため、光学ガラスの低融点化に有効な成分であるばかりでなく、溶解性や耐失透性を向上させる成分でもある。 $Na_2O$  の含有量が3%未満であると、そのような効果が不充分となる。一方、 $Na_2O$  の含有量が23%を超えると、失透し易くなるばかりでなく、耐水性、耐酸性等の化学的耐久性が劣化する。よって、 $Na_2O$  の含有量は3~23%とした。

【0014】 $Li_2O$  : 0~7%

$Li_2O$  は任意成分であり、これを適宜添加することにより $Na_2O$  の作用を助長する。しかしながら、 $Li_2O$  の含有量が7%を超えると、失透し易くなるばかりでなく、耐水性、耐酸性等の化学的耐久性が劣化する。よって、 $Li_2O$  の含有量は0~7%とした。

【0015】 $K_2O$  : 0~15%

$K_2O$  も任意成分であり、これを適宜添加することにより $Na_2O$  の作用を助長する。しかしながら、 $K_2O$  の含有量が15%を超えると、失透し易くなるばかりでなく、耐水性、耐酸性等の化学的耐久性が劣化する。よって、 $K_2O$  の含有量は0~15%とした。

【0016】 $BaO$  : 0~20%

$BaO$  も任意成分であり、屈折率の調整や耐失透性改善のために適宜添加される。しかしながら、 $BaO$  の含有量が20%を超えると、所望の高分散特性が得られなくなる。よって、 $BaO$  の含有量は0~20%とした。

【0017】 $ZnO$  : 0~15%

$ZnO$  は任意成分であるが、屈折率の調整や耐失透性改善のため、適宜添加することが好ましい。しかしながら、 $ZnO$  の含有量が15%を超えると、耐失透性が劣化する。よって、 $ZnO$  の含有量は0~15%とした。

【0018】 $Bi_2O_3$  : 5~40%

$Bi_2O_3$  は本発明の最も重要な成分であり、アルカリ金属成分に起因する耐水性、耐酸性等の化学的耐久性の低下を補償するとともに、それ自体にも光学ガラスの融

点を下げる効果があるばかりでなく、高屈折率高分散性を得るために有効な成分である。 $Bi_2O_3$  の含有量が5%未満であると、そのような効果が不充分となる。一方、 $Bi_2O_3$  の含有量が40%を超えると、耐失透性が劣化する。よって、 $Bi_2O_3$  の含有量は5~40%とした。

【0019】 $TiO_2$  : 0~20%

$TiO_2$  は、高屈折率高分散性を得るばかりでなく、化学的耐久性を良好にするために有効であるとともに、 $Bi_2O_3$  と共存することで耐失透性を向上させる。 $TiO_2$  の含有量が20%を超えると耐失透性を劣化させる。よって、 $TiO_2$  の含有量は0~20%とした。

【0020】 $Nb_2O_5$  : 0~42%

$Nb_2O_5$  は、高屈折率高分散性を得るばかりでなく、化学的耐久性を良好にするために有効であるとともに、 $Bi_2O_3$  と共存することで耐失透性を向上させる。 $Nb_2O_5$  の含有量が42%を超えると耐失透性を劣化させる。よって、 $Nb_2O_5$  の含有量は0~42%とした。

20 【0021】 $WO_3$  : 0~25%

$WO_3$  は、高屈折率高分散性を得るばかりでなく、化学的耐久性を良好にするために有効であるとともに、 $Bi_2O_3$  と共存することで耐失透性を向上させる。 $WO_3$  の含有量が25%を超えると耐失透性を劣化させる。よって、 $WO_3$  の含有量は0~25%とした。

【0022】 $TiO_2 + Nb_2O_5 + WO_3$  : 3~50%

本発明においては、高屈折率高分散性、化学的耐久性および耐失透性を良好にするために、上記の $TiO_2$ 、 $Nb_2O_5$  および $WO_3$  の含有量が含量で3%以上必要である。一方、これらの含有量が含量で50%を越えると耐失透性を劣化させる。よって、 $TiO_2$ 、 $Nb_2O_5$  および $WO_3$  の含有量は含量で3~50%とした。

【0023】 $Sb_2O_3$  : 0~1%

一般に、 $P_2O_5$  ベースの光学ガラスの場合、 $Ti$  イオンや $Nb$  イオンがしばしば光学ガラス中で還元され易い状態となり、光学ガラスが茶色~紫色に着色される現象が見られる。このような現象は、アルカリ金属成分の含有率を比較的多くしたり、光学ガラス製造時の溶解雰囲気酸化性にすることで抑制することができる。しかしながら、前者の方法では耐水性、耐酸性等の化学的耐久性が低下し、後者の方法では溶解が困難となる。

【0024】本発明では、 $Sb_2O_3$  を含有することにより、 $Ti$  イオンや $Nb$  イオンの還元に起因して生じた着色を消色することができるとともに、脱泡剤としての効果も得ることができる。 $Sb_2O_3$  の含有量は1%あれば十分であり、よって、0~1%とした。

【0025】本発明のプレス成形レンズ用光学ガラスは、上記のような成分を含有することにより、屈折率 (nd) を1.57以上1.83未満以上、アッペ数

( $\nu d$ )を23~42、ガラス転移温度( $T_g$ )を460℃以下としたものであり、高屈折率高分散性の光学ガラスを低温でプレス成形することができる。そして、人体や環境に有害な成分や高価な成分を用いることなく、そのような効果を得ることができるので、光通信やデジタルカメラ等に使用されるレンズやプリズムの材料として極めて有望である。

【0026】なお、本発明は、上記のような成分を含有することにより、屈折率や分散性等の光学恒数を調整するとともに、耐溶融性を改善したものであるが、例えば Cs<sub>2</sub>O、SrO、CaO、MgO、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、SiO<sub>2</sub>等を含有することができる。

【0027】本発明のプレス成形レンズ用光学ガラスは、酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、メタ燐酸塩等を使用し、それらを所定の組成になるように秤量し混合した後、白金製のルツボを用いて電気炉で1000~1200℃の温度で溶解した後、それを予熱した金型に鋳\*

\*込み、徐冷することで製造することができる。

【0028】

【実施例】次に、本発明の実施例について説明する。表1および2に示す成分組成の酸化物を配合し、白金製のルツボを用いて電気炉で1200℃の温度で溶解した後、それを予熱した金型に鋳込んでNo. 1~18の光学ガラスを作製した。また、特開平8-157231の実施例の中で最もTs(屈伏温度)が低いNo. 2の組成により光学ガラスを作製し、比較例とした。なお、表1および2の成分組成は重量%で示したものである。

【0029】このように作製した各実施例および比較例の光学ガラスについて、屈折率( $n_d$ )、アッペ数( $\nu d$ )およびガラス転移温度( $T_g$ )を測定し、それらの値を表1および2に併記した。なお、ガラス転移温度( $T_g$ )は熱膨張計を用い5℃/minで昇温した場合の測定値である。

【0030】

【表1】

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	22.8	27.2	25.0	24.8	26.1	27.3	27.3	31.8	33.2	32.0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.7	3.2	2.8	2.6	3.0	3.2	3.2	3.0	1.4	2.1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0.4			0.2	0.4	0.4	1.1	1.6	1.3
Li <sub>2</sub> O	2.5	2.3	3.0	2.0	2.7	2.3	2.3	1.9	1.9	1.8
Na <sub>2</sub> O	8.5	4.8	7.0	7.0	7.9	8.8	8.8	10.2	10.6	10.6
K <sub>2</sub> O	0.7		1.5	1.5	2.3	3.0	3.0	3.8	3.9	4.1
BaO	5.8	10.0	12.4	12.9	2.9	0.6	3.0	3.0	4.1	1.4
ZnO								0.6	1.3	0.8
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.8	26.5	6.0	12.4	27.0	39.4	16.5	20.3	21.2	29.5
TiO <sub>2</sub>		3.4	5.5	2.7	2.5	5.4	3.4	8.2	3.5	3.6
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	38.0	16.4	28.7	25.8	18.5	3.9	11.4	5.7	12.3	8.3
WO <sub>3</sub>	7.2	5.7	8.1	8.3	6.9	5.7	20.7	10.4	5.0	4.5
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.1	0.1	0.1		0.1	0.1	0.2	0.5	0.1	0.1
合計	100.1	100.1	100.1	100.0	100.1	100.1	100.2	100.5	100.1	100.1
$n_d$	1.8257	1.8047	1.8019	1.7923	1.7842	1.7663	1.7438	1.7264	1.7174	1.7155
$\nu d$	24.5	26.7	25.5	26.6	26.3	26.6	28.1	28.1	30.1	29.8
$T_g$	442	438	457	442	406	373	410	414	386	377

【0031】

※ ※【表2】

	1 1	1 2	1 3	1 4	1 5	1 6	1 7	1 8	比較例
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	36.3	36.0	36.7	41.4	41.6	43.3	33.4	41.4	24.4
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.9	0.9	1.1		2.0		8.0		4.1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.8	2.1	2.2	3.2	2.0	3.2	3.2	5.0	
Li <sub>2</sub> O	1.5	1.5	1.2	0.7	0.5	5.0			1.0
Na <sub>2</sub> O	11.6	11.9	12.5	14.3	14.7	13.0	14.9	19.0	16.5
K <sub>2</sub> O	4.6	4.6	5.2	6.2	6.0	6.0	11.9	6.0	4.0
BaO	3.0	3.8	2.3		3.0				
ZnO	1.2	1.7	1.7	10.6	1.6				3.0
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24.1	21.4	25.6	8.0	22.6	13.0	13.0	13.0	
TiO <sub>2</sub>	13.0	3.9	4.2	4.9	4.0	2.0			9.2
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		8.2	4.1	8.7		12.5	13.6	10.0	33.8
WO <sub>3</sub>		4.0	3.2	2.0	2.0	2.0	2.0	5.6	
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.7	0.1	0.1						
SiO <sub>2</sub>									4.0
合計	100.7	100.1	100.1	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
$n_d$	1.7093	1.6792	1.6704	1.6270	1.6248	1.6236	1.5994	1.5930	1.7406
$\nu d$	28.3	32.4	32.7	36.3	36.5	38.0	40.3	41.1	26.5
$T_g$	404	374	363	374	358	336	380	368	473

【0032】表1および2から判るように、本発明のプレス成形レンズ用光学ガラスでは、1.5930~1.8257の高い屈折率が得られるとともに、アッペ数を24.5~41.1の範囲に制御することができた。また、ガラス転移温度が336~457℃と低く、低温でのプレス成形が可能であることが示された。これに対

★し、比較例の光学ガラスは、屈折率が1.7406、アッペ数が26.5と高い値を示したものの、ガラス転移温度が473℃と高く、量産性の観点からは問題を有するものであった。

【0033】次に、作製した光学ガラスからガラスブロックを作製し、これに切断、研削および研磨を施して所

★50

定重量の研磨球を作製した。次いで、それら研磨球を使ってレンズをプレス成型したところ、410～550℃でプレス成形が可能であった。その後、No. 1～18の光学ガラスのレンズの評価を行ったところ、全てレンズとして満足するものであった。

【0034】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、重量%で、 $P_2O_5$  : 21～47%、 $B_2O_3$  : 0～10%、 $Al_2O_3$  : 0～7%、 $Li_2O$  : 0～7%、Na

$2O$  : 3～23%、 $K_2O$  : 0～15%、 $BaO$  : 0～20%、 $ZnO$  : 0～15%、 $Bi_2O_3$  : 5～40%、 $TiO_2$  : 0～20%、 $Nb_2O_5$  : 0～42%、 $WO_3$  : 0～25%、 $Sb_2O_3$  : 0～1%、かつ $TiO_2 + Nb_2O_5 + WO_3$  : 3～50%の組成を有することにより、 $PbO$ や $TeO_2$ といった人体に有害な成分や $GeO_2$ といった高価な成分を含まず、しかも低融点で量産性に優れた高屈折率高分散のプレス成形レンズ用ガラスを提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 早川 将之  
茨城県那珂郡大宮町東野字泉4112 水戸富  
士光機株式会社内

Fターム(参考) 4G062 AA04 BB09 DA01 DB01 DB02  
DB03 DC01 DC02 DC03 DD04  
DD05 DE01 DE02 DE03 DE04  
DF01 EA01 EA02 EA03 EB03  
EB04 EC01 EC02 EC03 EC04  
ED01 EE01 EF01 EG01 EG02  
EG03 EG04 FA01 FA10 FB01  
FB02 FB03 FB04 FC01 FD01  
FE01 FF01 FG01 FG02 FG03  
FG04 FG05 FH01 FJ01 FK01  
FL01 GA03 GA04 GA05 GB01  
GC01 GD01 GE01 HH01 HH03  
HH05 HH07 HH08 HH09 HH11  
HH13 HH15 HH17 HH20 JJ01  
JJ03 JJ04 JJ05 JJ07 JJ10  
KK01 KK03 KK05 KK07 KK10  
MM02 NN01 NN32